

⑩ 公表特許公報(A)

平5-507511

⑩公表 平成5年(1993)10月28日

⑩Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 審査請求 未請求
C 08 J 3/12 CEY Z 9268-4F 予審査請求 有 部門(区分) 3(3)
7603-4C A 61 F 13/18 3 0 7 A
2119-3B A 41 B 13/02 D※
(全 8 頁)

⑩発明の名称 吸収剤構造物用水吸収性樹脂粒子

⑩特 願 平3-508962
⑩出 願 平3(1991)5月17日

⑩翻訳文提出日 平4(1992)11月19日
⑩国際出願 PCT/G891/00780
⑩国際公開番号 WO91/18042
⑩国際公開日 平3(1991)11月28日

優先権主張 ⑩1990年5月19日⑩イギリス(GB)⑩9011250,9

⑩発 明 者 ボール, ジェフリー・モーリス イギリス国ストックポート エスケイ6・3エルイー, オッターズ
ブル, ペール・ロード, インディペンデンス・ハウス (番地な
し)
⑩出 願 人 ザ・ダウ・ケミカル・カンパニ アメリカ合衆国ミシガン州48640, ミドランド, アボット・ロー
ド, ダウ・センター 2030
⑩代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外6名
⑩指 定 国 AT, AT(広域特許), AU, BB, BE(広域特許), BF(広域特許), BG, BJ(広域特許), BR, CA, CF
(広域特許), CG(広域特許), CH, CH(広域特許), CI(広域特許), CM(広域特許), DE, DE(広域特
許), DK, DK(広域特許), ES, ES(広域特許), FI, FR(広域特許), GA(広域特許), GB, GB(広域
特許), GR(広域特許), HU, IT(広域特許), JP, KP, KR, LK, LU, LU(広域特許), MC, MG, M
L(広域特許), MR(広域特許), MW, NL, NL(広域特許), NO, PL, RO, SD, SE, SE(広域特許),
SN(広域特許), SU, TD(広域特許), TG(広域特許), US

最終頁に続く

請 求 の 範 囲

1. カルボキシル含有水吸収性樹脂を含む水吸収性樹脂粒子において、該粒子はまた、親水性を有する熱可塑性ポリマーをも含むことを特徴とする水吸収性樹脂粒子。
2. 熱可塑性ポリマーが水吸収性樹脂粒子の表面に存在する請求項1の水吸収性樹脂粒子。
3. さらに、流れ調整剤の存在を特徴とする請求項1または請求項2の水吸収性樹脂粒子。
4. カルボキシル含有水吸収性樹脂100重量部当たり、1ないし30重量部の熱可塑性ポリマーおよび1ないし15重量部の流れ調整剤を含むことを特徴とする請求項3の水吸収性樹脂粒子。
5. 流れ調整剤が流動を促進させる不活性粉末である請求項3または請求項4の水吸収性樹脂粒子。
6. 流れ調整剤が、水性液体中に溶解可能または分散可能であり、かつ水性液体の粘度を高めるポリマーであることを特徴とする請求項3または請求項4の水吸収性樹脂粒子。
7. A) デンブソーアクリロニトリルグラフトコポリマーの加水分解物、デンブソーアクリル酸グラフトコポリマーの部分中和物、酢酸ビニルアクリル酸エステルコポリマーのけん化物、アクリロニトリルコポリマーの加水分解物、アクリロニトリルコポリマー加水分解物の架橋物、アクリロアミドコポリマーの加水分解物、アクリロアミドコポリマー加水分解物の架橋物、ポリアクリル酸の部分中和物、または部分中和ポリアクリル酸の架橋物を含むカルボキシル含有水吸収性樹脂において、該水吸収性樹脂が、場合により水吸収性樹脂のカルボキシル部分と反応しうるポリヒドロキシ化合物によって表面架橋せられるか、または場合によりその表面にHLBが3ないし10の非イオン界面活性剤を被覆させることができることを 徴とするカルボキシル含有水吸収性樹脂；
B) ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン-酢酸ビニルコポリマー、ポリエチレンオキシド、または一端が疎水性炭化水素部分でキャップされたポリエチレンオキシドを含む熱可塑性ポリマー；および

- C) 多糖類、変性多糖類、またはそれらの混合物を含む流れ調整剤を含むことを特徴とする請求項3ないし請求項6のいずれか1つの項の水吸収性樹脂粒子。
8. A) カルボキシル部分を含む接着性のある水吸収性樹脂と親水性のある熱可塑性樹脂とを、混合物がもはや自由に流動しなくなるまで混和し；さらに
B) 場合により、水吸収性樹脂および熱可塑性ポリマーの混合物と流れ調整剤とを接触させて、混合物が自由に流動するまで混和することを 徴とする請求項1ないし請求項7のいずれか1つの項の水吸収性樹脂粒子の調製方法。
9. 請求項1ないし請求項7のいずれか1つの項の水吸収性樹脂粒子を結合させた繊維の端または不織布密度体を含むことを特徴とする水吸収剤物品。
10. カルボキシル部分を含有する水吸収性樹脂粒子を含む水吸収性樹脂組成物において、該組成物が、また、水性液体中に溶解または分散し、該水性液体の粘度を高める親水性ポリマーをも含むことを特徴とする水吸収性樹脂組成物。

明 細 書

吸収剤構造体用吸収性樹脂粒子

本発明は、新規の水吸収性樹脂粒子、新規水吸収性樹脂粒子の調製方法および該水吸収性樹脂粒子を含有する吸収剤構造体に関する。さらに、本発明はすぐれた水性液体吸収性のある水吸収性樹脂組成物および該水吸収性樹脂組成物を含有する水吸収性構造体に関する。

水性液体を吸収させるのに用いるために、セルロース系繊維、天然繊維、合成繊維またはそれらの混合物の繊維および不織布構造体を形成させることは公知である。1つの例では、繊維で開放構造の吸収剤ウェブを作り、別の例では、繊維を熱接着させて複合構造体を作る。このような構造体に用いられる繊維は毛細管力によって、迅速に水性液体を吸収して、該吸収剤構造体全体に水性液体を広げる。水吸収性樹脂粒子がないときには、構造体の吸収能力は限られて、意にかなう吸収能力を得るには大量の物質が必要とされるので、構造体は極めて嵩ばったものになる。さらに吸収剤構造体は加圧下の液体を保持しない。吸収特性を改善する方法は、たとえば米国特許第4,610,678号に記載されているように、吸収剤構造体中に、液体を吸収して膨潤してゲル状物質を形成する水吸収性樹脂粒子を包含させることである。このヒドロゲルは、たとえ加圧下であっても吸収した液体を保持するように働き、吸収剤構造体が膨潤しているときでさえも「乾状態」を与える。水吸収性樹脂粒子を含有する吸収剤構造体の嵩を減少させるために、大量の吸収剤構造体物質を少量の吸収性樹脂粒子で置き替えることが可能である。吸収性樹脂粒子は迅速に液体を吸収し、該液体を保持して、漏洩を防がなければならない。水吸収性樹脂粒子（または超吸収性ポリマーともいう）は、体液を吸収させる人体ケア用品、たとえば乳児のおむつ、成人の失禁用品、女性の衛生用品等に主として用いられる。

業界で周知の水吸収性樹脂には、たとえば、米国特許第3,661,815号に開示されているようなデンブソーアクリロニトリルグラフトポリマーの水解物；米国特許第4,076,663号に開示されているようなデンブソーアクリロニトリル酸性グラフトポリマーの中和物；日本公開特許公報昭52-14689号に開示されているような酢酸ビニルアクリル酸エステルコポリマーのけん化物；

を開示している。界面活性剤は液体すなわ水性液体の表面張力を下げて、該水性液体が吸収剤構造体の膜の体隅を通過して、繊維構造体に入る速度を高める効果がある。水性液体の表面張力を下げるこの方法は、液体の急速な流動および吸収剤構造体内への広がりを得るのに極めて有効である。しかしながら、この表面張力低下は、水性液体を保持して、持ち続ける吸収剤繊維構造体の能力を弱めるという欠点がある。水吸収性樹脂は、構造体内に含まれて、該液体の保持に寄与する。水吸収性樹脂粒子に関連する1つの問題は、構造体中の親水性繊維の吸収速度が水吸収性樹脂粒子の吸収速度よりも早いということである。このように、親水性繊維による水性液体の吸収と、水吸収性樹脂粒子による液体の吸収との間に時間差がある。この時間差の間に、水性液体が水吸収性樹脂構造体によって吸収され、結合される前に、吸収剤構造体が該水性液体を失うかもしれないという恐れがある。

必要なことは、吸収剤構造体内に効果的に広げられることができる水吸収性樹脂粒子および吸収剤構造体中の所望の点に水吸収性樹脂を効果的に保持させる手段である。

1つの態様において、本発明は、カルボキシル含有水吸収性樹脂を含む水吸収性樹脂粒子を提供し、ここで水吸収性樹脂粒子は、また、親水性のある熱可塑性ポリマーをも含む。場合により、該粒子は、また流れ調整剤をも含む。別の態様において、本発明は、上記のように粒子を結合させた繊維の織または不織布密度体を含む水吸収性構造体を含む。

別の態様において、本発明は、カルボキシル部分を含有する水吸収性樹脂粒子と親水性を有する熱可塑性樹脂とを、混合物がもはや自由に流動しなくなるまで混和し、さらに、場合により、水吸収性樹脂粒子と熱可塑性ポリマーとの混合物に流れ調整剤を加えて、混合物が自由に流動するまで混和することを含む。接着性のある水吸収性樹脂粒子調製方法を要する。

流れ調整剤は、組成物に粘着性なしに流動性を与える働きをする無機物質を含むことができる。もしくは、流れ調整剤は、水性液体の粘度を高めるように働き、さらに、水吸収性樹脂と熱可塑性ポリマーとの混合物の流動性を阻害させる働きをする水に溶解可能なポリマーを含むことができる。流れ調整剤が水に溶解可能

日本特許公報昭53-15959号に開示されているようなアクリロニトリルコポリマーの水解物およびアクリルアミドコポリマーの水解物；米国特許第4,093,776号に開示されているような、上記水水解物と逆相懸濁液によって得られた自己膨化可能なポリ（アクリル酸ナトリウム）との組成物；ならびに日本公開特許公報昭55-84304号に開示されているような部分中和ポリアクリル酸無機物がある。

吸収剤構造体は、構造体中の所望の場所に無作為に分散している水吸収性樹脂粒子を保持する能力が限られていることを明らかに示す。これは該構造体の製造プロセス中の水吸収性樹脂粒子の損失、該構造体を使い捨ておむつとして用いる場合の乳児の皮膚のような最終用途における対象物の刺激をひき起こすことがある。水吸収性樹脂粒子を吸収剤構造体内に平均に分布させることは困難である。さらに、水吸収性樹脂粒子は構造体内を移動して、構造体全体の吸収性能の低下をもたらすことがある。該水吸収性樹脂粒子は、凝集するか、または相互に接近しすぎることがある。水吸収性樹脂粒子は水性液体が存在するとゲルを形成する。樹脂粒子のゲル粒子が相互に接近しすぎると、ゲル化阻止が起こることがあり、密接に結びついた水吸収性樹脂粒子の水性液体を完全に吸収する能力に著しく低下する。最小限の吸収能力を維持させるために、不適当な分布およびゲル化阻止の恐れがない場合に必要と思われる以上の量の水吸収性樹脂粒子を使用することができ、さらに、水吸収剤構造体の調製において、取扱いおよび切断は、構造体からの水吸収性樹脂粒子のむだになる損失をもたらすことがあり、さらに工業上の衛生問題を生じることかもしれない。

水吸収剤構造体は、水性液体を該構造体から持ち去って、該水性液体を保持する働きをする。該構造体は、毛細管および毛管手段により、迅速に水性液体を吸収して、内部構造体に移送するように意図される親水性繊維を含んでいる。該繊維は、水性液体を吸収して、保持する水吸収性樹脂粒子に液体を移送する。該水吸収性構造体に関連する1つの問題は、繊維が構造体の外部から液体を吸収する速度である。EP90,311,527,7およびGB-A-2237205は、吸収剤構造体の膜の体隅に界面活性剤を添加することによって、乳児のおむつや女性の衛生ナプキンのような吸収剤構造体内に水性液体を流入させる速度を高める方法

な親水性ポリマーである態様においては、吸収剤が、水吸収性樹脂粒子によって結合される前に、構造体が吸収剤を容易に遊離させることができないように、流れ調整剤が構造体により吸収された水性液体の粘度を高めるので、吸収性樹脂組成物は、包含される水吸収剤構造体の機能を向上させる。

本発明の接着性のある水吸収性樹脂粒子は、吸収剤構造体内に、より効果的に分布されることができ、さらに該有効分布の維持を容易にする。結局、本発明はゲル化阻止を最小限にいくとめる吸収剤構造体の調製を可能にする。さらに、前記接着性のある水吸収性樹脂の使用は、水吸収剤構造体の製造および取扱い中の樹脂損失の減少をもたらす、かつ樹脂損失に関連する問題を防止する。本発明の接着性のある水吸収性樹脂粒子は、水吸収剤構造体における該粒子のより効果的な利用を可能にし、また二次加工業者が著しいむだをせずに最適を用いることが可能にする。流れ調整剤が水に可溶な親水性ポリマーである態様においては、吸収剤構造体による液体の保持性は著しく高められる。

本明細書で用いる接着性があるということは、あとになっても、樹脂粒子を、吸収剤構造体の一部、たとえば、吸収剤構造体中の繊維に付着させることができるように、改良される樹脂粒子を指す。

本発明に有用な水吸収性樹脂は自業者にとっては周知である。とくに、本発明に有用な水吸収性ポリマーは、カルボキシル部分を含む水吸収性ポリマーである。好適なカルボキシル含有水吸収性ポリマーの中には、デンブソーアクリロニトリルグラフトコポリマーの水解物、デンブソーアクリル酸グラフトコポリマーの部分中和物、酢酸ビニルアクリル酸エステルコポリマーのけん化物、アクリロニトリルコポリマーの水解物、アクリロニトリルコポリマー水水解物の酸化物、アクリルアミドコポリマーの水解物、アクリルアミドコポリマー水水解物の酸化物、ポリアクリル酸の部分中和物および部分中和ポリアクリル酸の無機物がある。

とくに好ましいのは、1ないし50重量%のアクリル酸および50ないし99重量%のアルカリ金属アクリレートより成るアクリル酸モノマー-100重量部と架橋可能なモノマー0ないし5重量部とを、少なくとも20重量%のモノマー濃度の水溶液中で共重合させることによって得られるアルカリ金属アクリレート型ポリマーである。別の好ましい態様では、アクリル酸を重合させ、さらに該ポリマーをア

ルカリ金属塩で中和させることによって、アルカリ金属アクリレートポリマーが得られる。

水収収性樹脂のカルボキシル基の量には制限がない。水収収性樹脂100g 当たり少なくとも0.01当量のカルボキシル基が存在するのが好ましい。部分中和ポリアクリル酸の場合には、中和部分の比率は1ないし50モル%が望ましい。1つの好ましい態様では、水収収性樹脂のカルボキシル部分と反応しうるポリヒドロキシ化合物によって粒子表面上またはその近傍に水収収性樹脂を架橋させ、さらに場合により、該表面にH L Bが3ないし10の非イオン界面活性剤を塗布するかまたは結合させることができる。

界面活性剤として用いられるポリヒドロキシ化合物は、水収収性樹脂のカルボキシル基と反応しうるかまたは容易に反応する少なくとも2つのヒドロキシル基を含む。さらに水収収性樹脂粒子表面全体に散在させることができる化合物である。本発明に用いられるポリヒドロキシ化合物は好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、ポリグリセロール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパンジオール、ブタンジオール、ヒドロキシ末端オキシエチレン-オキシシロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ソルビトール、マンニトール、糖類、糖アルコール等を含む。より好ましいポリヒドロキシ化合物には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセロール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリールまたはソルビトールがある。さらに一層好ましいのはソルビトールまたはグリセロールである。

水収収性樹脂粒子の表面に塗布または結合させることができる界面活性剤はH L Bが3ないし10の範囲で、水に分散可能な非イオン界面活性剤である。好ましい界面活性剤は、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセロールもしくはポリグリセロール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテ

ル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、スクロース脂肪酸エステルまたは変性界面活性剤ポリエステルを含む。より好ましい界面活性剤はポリオキシアルキルソルビトールラノリン誘導体、たとえばG 1425という商品名でICIから市販されている界面活性剤である。ゲル粒子の表面上の界面活性剤の均一な分布を容易にさせて、粘着性を低下させることによってゲルの加工性を向上させ、濡った空気または水分に曝したときに乾速粉末が凝集する傾向を減少させ、かつ、水収収性樹脂の細かいダストを囲みさせるだけの量の界面活性剤を使用する。

水収収性樹脂は親水性を有する熱可塑性ポリマーと接触させて、湿和することによって、接着性が得られる。本明細書で使用する熱可塑性樹脂とは高温で軟化し、流動し、かつ粘着性になるポリマーを指す。本発明のためには、水収収性樹脂が調製される水収収性樹脂または物質を害せず、かつ最終水収収性樹脂塗物の性状を著しく低下させない温度で、該ポリマーは軟化し、流動し始めかつ粘着性にならなければならない。ポリマーは、好ましくは約35℃以上、好ましくは約70℃以上の温度で軟化し始める。収収性樹脂塗物は35℃に近い温度に曝されるおそれがあるかまたは曝されることが多いので、熱可塑性ポリマーは35℃に近い温度で比較的安定であることが望ましい。熱可塑性ポリマーは好ましくは170℃以下、より好ましくは150℃以下、もっとも好ましくは80℃以下の温度で流動し始め、粘着性になる。収収性樹脂塗物中に用いられる物質は170℃を越す温度に曝することによって悪影響を受けることがありうる。

親水性とは本明細書中では、熱可塑性ポリマーが水に対する親和性を示す部分を有することを意味する。このような水に対する親和性は、水中に溶解または分散する能力によって示すことができる。親水性部分と親水性部分の両方を有する熱可塑性ポリマーは、適当な熱可塑性性状をもちさえすれば本発明に用いることができる。熱可塑性を有する或る種の界面活性剤は本発明で使うことができる。好ましい熱可塑性ポリマーの種類の中には、ポリビニルピロリドンポリマー、ポリビニルピロリドンと脂肪酸ビニルとのコポリマー、ポリエチレンオキシド、および炭化水素キャップを有するポリエチレン化界面活性剤がある。炭化水素キャップとは、本明細書では、ポリエチレンオキシド鎖の一端の炭化水素炭化水素部分を意味する。該炭化水素キャップは芳香族成分、脂肪族成分であるか、または

芳香族成分とolevatic成分との両方を有することができる。1つの好ましい態様においては、炭化水素キャップはノニルフェノキシ部分である。親水性を有する熱可塑性ポリマーとして有用な界面活性剤の例には、ICIから市販されているSynperonic NP 35、BAS Fから市販されているLutensol AO 30のような直鎖脂肪酸アルコールから誘導されたエトリレート類、およびBohn & Haas から市販されているTriton X-100 (オシルフェノキシエトリレート類)がある。

本発明に有用なより好ましい熱可塑性ポリマーの中には、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン酢酸ビニルコポリマー、およびポリエチレンオキシド系物質がある。もっとも好ましい熱可塑性ポリマーはポリビニルピロリドンである。前記の特性がポリマーによって示されさえすれば、本発明には広範囲の分子量を有するポリマーが使用できる。

任意の流れ調整剤が、本発明の組成物の流動性を保つように働く。使用可能な2種類の流れ調整剤がある。その1種類は、本発明の接着性のある水収収性樹脂粒子の流動性を改善し、保持するように働く無機物質を含んでいる。このような物質は当業者にとっては周知である。使用可能な物質の例には酸化亜鉛、タルク、シリカ粉末等がある。この種の流れ調整剤の中もっとも好ましいものは酸化亜鉛である。別の態様では、流れ調整剤は、水性液体中に溶解するかまたは分散可能であって、溶解または分散させる水性液体の粘度を高めるポリマーであることができる。該ポリマーは当業者にとっては周知である。好ましい該ポリマーの種類の中には炭水化物から誘導されるポリマー、および炭水化物から誘導される変性ポリマーがある。多糖類、変性多糖類、キサンタンガムおよびグアーガムがこれに含まれる。好ましい多糖類はアルキル置換セルロース系物質、ヒドロキシアルキル置換セルロース系物質で、それらの例はセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシアプロピルセルロースである。別の好ましい態様では、親水性ポリマーとしてグアーおよびキサンタンの混合物を使用することができる。

流れ調整剤として水に可溶性ポリマーを包含させることは、接触する水性液体の粘度を増大させる収収性樹脂組成物をもちたす。該水性液体の粘度を高めることによって、該水性液体は可成りの収収性樹脂塗物中に保持され、一方水収収性

樹脂は水性液体を吸収して、それをその構造内に捕獲する。

水収収性樹脂を、十分な量の熱可塑性ポリマーと接触させて、実質的にすべての樹脂粒子を接着性にする。過剰量の熱可塑性ポリマーを用いると、水収収性樹脂の水性液体を吸収する能力は悪くなる。逆に、不十分量の熱可塑性ポリマーを使用すると、水収収性樹脂粒子すべては接着性にされない。水収収性樹脂100重量部当たり、少なくとも1重量部の熱可塑性ポリマーを使用するのが好ましく、水収収性樹脂100重量部当たり、少なくとも3重量部の熱可塑性ポリマーを用いるのがより好ましい。水収収性樹脂100重量部当たり、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下、もっとも好ましくは8重量部以下の熱可塑性ポリマーを使用する。親水性を有するポリマーの選択によって、該ポリマーは、室温で水収収性樹脂と接触したときに、水収収性樹脂粒子の表面に物理的結合を形成する。水収収性樹脂粒子の表面に結合された熱可塑性ポリマーは、水収収性樹脂粒子への水性液体の接近を阻止するので、過剰量の熱可塑性ポリマーを使用すると、水が水収収性樹脂粒子と接触する能力は著しく低減する。

用いられる流れ調整剤の量は選択した流れ調整剤の種類によって異なる。流れ調整剤が無機不活性物質である態様においては、本発明の組成物の自由流動を生じる量が用いられる。その有効な下限は本発明の接着性のある水収収性樹脂組成物の自由流動を生じる最低量である。上限は経済性に基づく。好適な態様においては、水収収性樹脂100重量部当たり少なくとも0.25重量部が用いられる。より好適な態様においては、水収収性樹脂100重量部当たり少なくとも0.5重量部の流れ調整剤が用いられる。水収収性樹脂100重量部当たり1重量部以下の流れ調整剤を使用するのが好ましい。流れ調整剤が、それが溶解される水性液体の粘度を高める水に可溶性ポリマーである態様においては、接触性のある水収収性樹脂を自由に流動させるだけの量が増えらる。過剰量の流れ調整剤を用いる場合には、接着性のある水収収性樹脂は自由に流動しない。過剰量を使用するときには、水収収性樹脂塗物の粘度は悪くなるから好ましくない。この態様においては、樹脂100重量部当たり好ましくは1重量部以上、より好ましくは5重量部、もっとも好ましくは少なくとも10重量部の該流れ調整剤が用いられる。水収収性樹脂100重量部当たり、好ましくは20重量部以下、より好ましくは15重量部以下、もっとも好

ましくは12重量部以下が用いられる。

本発明の接着性のある水吸収性樹脂組成物は次の方法によって調製することができる。水吸収性樹脂粒子を親水性のある十分な量の熱可塑性ポリマーと接触させ、樹脂粒子が接着性になるような条件で、混和する。より詳細には、熱可塑性ポリマーおよび水吸収性樹脂粒子を組成物が十分に混合するまで室温下で標準手段によって混和する。組成物が十分に混合したという証拠は、物質が綿毛状になって、流動性の悪さを証明することによって示される。接着性のある樹脂の性質を悪くしないかぎり、室温以下の温度を用いることができる。該混和時間は、混和が生じる規模、使用するミキサーの種類、およびパッチ法が用いられるか、または連続法が用いられるかによって異なり、前述のように経験的に決定することができる。連続法では少なくとも2ないし3秒の接触時間が好ましい。パッチ法では、最低5秒および最高3ないし4時間の接触時間を用いることができる。接着性のある樹脂の流動性がひとたび低下すれば、流れ調整剤を随時添加することができる。さらに混和を続けることができる。この混和は接着性のある樹脂が自由に流動するように十分な時間継続することができる。これは接着性のある水吸収性樹脂の性質を悪くしない任意の温度で行うことができ、室温で行うのがもっとも好都合である。この混和は、物質が自由に流動するようにしばらくの間継続する。該混和時間は、混和が生じる規模、使用するミキサーの種類およびパッチ法を用いるかまたは連続法を用いるかによって異なり、前述のように経験的に決定することができる。

連続法では、少なくとも2ないし3秒の接触時間が好ましい。パッチ法では、最低5秒および最高3ないし4時間の接触時間を用いることができる。混和はすべての成分の接触を効果的に生じる任意の手段によってもたらされることができる。当業者にとって周知の該手段および該手段の選択は本発明にとって重要なものではない。

本発明の接着性のある水吸収性樹脂は、主に、それを吸収剤構造物中に包含せしめることによって使用される。該構造物は主として、天然および/または合成繊維より成り、該繊維で織られたまたは不織布構造物を作ることができる。該構造物は当業者にとっては周知である。本発明の水吸収性樹脂は最終構造物と接触させるか、

または構造物の形成前に、その構成部品に混ぜ合わせることもできる。一般に、本発明の接着性のある吸収性樹脂は、吸収剤構造物中に包含させて、熱可塑性ポリマーが軟化して粘着性になる温度に、吸収剤構造物を導く。該条件下で、接着性のある水吸収性樹脂粒子は、さらに、吸収剤構造物の繊維に結合する。熱接着技術は吸収剤構造物への水吸収性樹脂粒子の固定をもたらす。これは取扱い中吸収性樹脂粒子の損失を防ぎ、水吸収性樹脂粒子の移動および凝集を防止する。

1つの態様において、吸収性樹脂構造物は、業界でロフティング方法と呼ぶ方法によって調製される。該方法では、繊維の混合物を並べ、次に繊維を加熱して構造物を形成させる。該方法においては、繊維を接着性のある水吸収性樹脂で前処理するか、またはロフティング法の温度が十分高い場合に、ロフティング温度が熱可塑性ポリマーを軟化させ、粘着性にするほどでありさえすれば、ロフティング工程中に接着性のある構造物を繊維に結合させることができる。別の態様では、熱接着法によって吸収剤構造物を調製する。該方法においては、親水性繊維混合物および疎水性熱可塑性繊維を混合し、水吸収性樹脂粒子を該混合物と接触させる。さらに、繊維と水吸収性樹脂粒子との混合物を、構造物の親水性を有する熱可塑性ポリマーおよび熱可塑性繊維が流動し始めて、粘着性になる温度に曝露し、その結果繊維および樹脂の密着体は冷えると互いに結合する。ポリエステルのような合成繊維ならびにポリオレフィンおよび天然または再生セルロース系繊維を使用するのが好ましい。構造物は、セルロース系再生セルロース系繊維のような親水性繊維と、疎水性のポリオレフィンおよびポリエステル繊維との混合物を含むのが好ましい。該混合物は20パーセント以上のセルロース系繊維を含有するのが好ましい。

水吸収性樹脂の粒径は、本発明に関しては重要なものではない。有用な粒径は通常吸収剤構造物で有用といわれている粒径である。好適な態様では、粒径は約2ミクロン未満で、0.8ミクロン以下がより好ましい。粒子は0.2ミクロン以上の大きさが好ましく、0.5ミクロン以上がより好ましい。

本発明の1つの態様において、本発明の水吸収性樹脂粒子は、熱可塑性ポリマーがないときには水に可溶な親水性ポリマーである流れ調整剤と混和させることができる。該組成物は、最終構造物中に接着剤を必要としない用途に用いること

ができる。これらの組成物は、吸収性樹脂が液体を吸収している間中、構造物中の液体を保持することによって吸収剤構造物中の水性液体の保持性を向上させる手段を提供する。

実施例1-6

いくつかの熱可塑性ポリマーを水吸収性樹脂粒子と接触させて、以下の試験に供した。

コーティング親和性試験

500mlのガラスびんに100gの水吸収性樹脂粒子を秤取する。これに少量の熱可塑性ポリマーを加える。びんにふたをして、約10秒間振盪する。振盪後混合物の物理的状態を書き記す。これを5、10、15および20gのレベルの熱可塑性ポリマーごとに繰返す。

ポリマー接着

水吸収性樹脂および熱可塑性ポリマー（樹脂100部当り熱可塑性ポリマー5、10、15および20部）の混合物を混和して調製する。混合物を別々に2枚の濾紙の間に挟んで、セラミック熱板上で加熱する。加熱の圧力をいろいろな温度で書き留める。

水吸収性樹脂粒子は、トリメチロールプロパンと架橋させ、さらに68%の中和度で水酸化ナトリウムで部分中和させたポリアクリル酸を基剤とするものである。熱可塑性ポリマーは、3水準の分子量（8000、38,000および630,000）のポリビニルピロリドン；2種類のポリエチレンオキシド系ポリマー（分子量100,000および600,000）ならびにAirvol 205という商品名でAir Productsから市販されている低分子量ポリビニルアルコールである。

コーティング親和性試験結果

良好なコーティング親和性は、熱可塑性粒子を水吸収性樹脂に付着させたポリマーによって示される。不良なコーティング親和性は、ひとたび振盪を止めると下に沈降するダストとしての熱可塑性ポリマーの存在によって示される。ポリビニルピロリドンはすべての分子量で優れたコーティング親和性を示した。ポリエチレンオキシドポリマーは、樹脂100部当り熱可塑性ポリマー10、15および20部においてダストの存在により水吸収性樹脂に対する限られた親和性を示す。ポ

リビニルアルコールは、20部のポリビニルアルコールで、極く少量の遊離ダストが認められるように、すぐれた粉末コーティング親和性を示す。

接着試験結果

5部のポリエチレンオキシドと混和した水吸収性樹脂は良好な接着を示す。3水準すべての分子量のポリビニルピロリドンで被覆された水吸収性樹脂粒子は75℃で良好な接着性を示す。ポリビニルアルコールを被覆した水吸収性樹脂は100℃で僅かな接着性を示す。両方の試験結果は表1にまとめられているが、Lは低分子量、Mは中分子量、Hは高分子量を指す。

表 1			
実施例	熱可塑性ポリマー	ポリマー接着	コーティング親和性
1	ポリビニルピロリドン	良好 (75℃)	すべてのレベルで優秀
2	ポリビニルピロリドン	良好 (75℃)	すべてのレベルで優秀
3	ポリビニルピロリドン	良好 (75℃)	すべてのレベルで優秀
4	ポリエチレンオキシド	良好	5部は良好、10、15および20部はダスト存在
5	ポリエチレンオキシド	良好	5部は良好、10、15および20部はダスト存在
6	ポリビニルアルコール	僅か (100℃)	優秀、20部は若干ダスト

実施例7-12

いくつかの接着性のある吸収剤樹脂粒子の性状を試験する。下記標準試験方法を用いる。

重量下の吸収

金属多孔板（5mmの孔）の上にナイロンスクリーン（直径37ミクロン；100メッシュ）、次に濾紙、最後に内径26mm、外径37mm、高さ50mmで両端開口のステンレス筒型円筒を置く。160mmの水吸収性樹脂粒子を円筒に入れて平らに広げ、直径26mmの不織布シートで覆い、最後に重りを有する直径26mmのテフロン製ピストンで押し付ける。ピストンと円筒との総重量は104.4gである。上部の円筒内に生成物を有する金属板を、濾紙および水吸収性樹脂粒子がいくらかの静圧を受けずに水を吸収できるように、ナイロンスクリーンおよび水面が同一レベルとなる

ように0.9パーセント塩水溶液中に浸漬する。

1時間の浸漬時間を採用する。水層から金属板を取り出して、板の孔の中およびナロンスクリーン中、余分の水をティッシュペーパーで吸い取らせる。膨潤ゲルから重りを取り去って、ゲルを秤量する。荷重下で吸収した塩水溶液と水吸収性樹脂粒子との重量比が荷重下の吸収量(AUL)である。

遠心分離能力

200mgの水吸収性樹脂粒子を密封可能なティーバック(63.5×76.2mm)に入れて、0.9パーセント塩水溶液に30分間浸漬し、次いで1600rpmで3分間遠心分離にかけ、吸収した塩水溶液と水吸収性樹脂粒子との重量比が吸収能力(α)である。

吸収速度

Swaloon Novelling T391 から入手した直径6cmの不織布シートをC-5 M Sから入手したDemand Absorbency Testerのテストプレート上に置き、不織布シートの中央部5cm内に0.50gの水吸収性樹脂を置く。0.9パーセントNaCl水溶液を樹脂と接触させる。溶液10.1mlが樹脂によって吸収される時間を書き留める。これが吸収速度である。溶液を30分間加える。吸収される容量を記録する。20の濾紙(11.5×11.5cm)を秤量する。膨潤した吸収性樹脂の上に直径11.3cmの不織布シートを置き、不織布シートの上に20の角形濾紙(11.5×11.5cm)を置く。次に、濾紙の上に1917.7gの重り(11.5×11.5cm)をかけて、1973gの荷重(直径8cmの面積に3.85kPa)を与える。5分後、重りを取り外して、濾紙を秤量する。最大自由吸収能力(MEAC 91g)は次のように計算される。

$$MFAC = \frac{(V_1 - V_2) \cdot d}{0.5}$$

式中、V₁は吸収性樹脂の吸収した容量

V₂は吸収性樹脂なしで行った、ブランクの濾紙および不織布シートの吸収した容量；

dは塩水溶液の密度(1.01)である。

加圧下の保持性(PT, g/g)は次のように計算される。

$$R = \frac{V_1 \times d - (P_1 - P_2)}{0.5}$$

式中、P₁は乾燥濾紙の重量

P₂は浸潤濾紙の重量である。

密度

密度はASTM D-1895-69によって計算する。

流量

流量はASTM D-1895-69によって求められ、100グラムの物質が9.5mmの開口部を有する漏斗から流出するのに要する時間を要する。

水吸収性樹脂はトリメチロールプロパンと無機酸、水酸化ナトリウムで部分中和(68パーセント)させたポリアクリル酸である。水吸収性樹脂粒子は、0.1ないし0.8mmが97パーセントの標準粒径；および0.31mm未満が99パーセントの標準粒径の2つの粒径分布を示す。使用した熱可塑性ポリマーは3種類の分子量、すなわち(L) 800、(M) 38,000 および(H) 630,000 を有するポリビニルピロリドン(PVP)である。結果を表IIにまとめる。

実施例20-22

前記実施例に記載した水吸収性樹脂83重量部、ポリビニルピロリドン(分子量8,000)5重量部および親水性ポリマー12重量部を200mlのプラスチックびんに入れる。2種類の親水性ポリマー(メチルセルロースならびにキサンタン12パーセントおよびグアー80パーセントの混合物)を別々に使用する。びんを閉じて、2時間振盪する。次に組成物は遠心分離能力、加圧下の保持性(PT)、吸収速度および必要吸収力(DAT)をテストする。対照は親水性ポリマーなしで、吸収性樹脂95部およびポリビニルピロリドン5部を用いて調製する。結果を表IIIにまとめる。

表 III

実施例	親水性ポリマー	遠心分離能力 g/g	加圧下の保持性 g/g	必要吸収力 ml/g	吸収速度
20		31.1	31	40	1:37
21	グアーキサンタン	30.6	28.3	40	7
22	メチルセルロース	27.3	24.6	39	51

実施例23-24

セルロース系繊維56重量パーセント、合成繊維(ポリエチレン被覆ポリプロピレン繊維)14重量パーセント、およびトリメチロールプロパンと無機酸で部分中和(NaOHで68パーセント)ポリアクリル酸95パーセントを含む水吸収性樹脂30重量パーセントの130グラムの混合物と、0.5重量パーセントのポリビニルピロリドンとを接触させて、凝集性マトリックスが形成されるような高温で熱処理させる。

別の試料は、2つの実質的に等しい不飽和セルロース系繊維層および熱可塑性ポリマーなしで、セルロース系繊維層の間に設けられる1つの水吸収性樹脂層を含んでいる。この試料は90重量パーセントのセルロース系繊維および10重量パーセントの水吸収性樹脂を含み、単位重量は470g/mlである。

この2つの試料を後記のようにテストした。

5つのふるい、800μ、400μ、315μ、200μおよび100μを上から下に並べ、

表 II

実施例	PT g/g	遠心分離能力 g/g	必要吸収力 ml/g	吸収速度 min/sec	必要吸収力 ml/g	AUL g/g	密度 g/cm ³	流量 100g の秒数
1*	31.1	29.1	48	1:37	48	25	0.60	10
8	28.29	28.30	42.4	2:18	42.4	23.24	0.681	9.9
9	23.15	28.10	49.6	1:06	49.6		0.627	10.9
10	21.20	27.15	40.2	2:47	40.2	21.08	0.704	9.8
11	25.95	27.10	42.4	1:12	42.4	20.81	0.637	10.8
12	27.55	27.90	41.6	2:14	41.6	22.18	0.699	9.7
13	28.64	27.40	48.0	1:16	48.0	21.57	0.623	10.5
14	27.58	26.36	40.9	2:14	40.9	20.12	0.695	9.7
15	28.26	27.00	47.4	1:12	47.4	20.82	0.622	10.9
16	27.16	27.60	39.8	2:24	39.8	18.18	0.662	10.3
17	28.62	26.70	47.2	1:06	47.2	21.14	0.609	11.5
18	27.03	25.20	40.2	2:54	40.2	18.40	0.652	11.4
19	26.38	24.80	43.6	1:15	43.6	16.56	0.602	13.0

要 約

カルボキシル含有水吸収性樹脂を含む水吸収性樹脂粒子において、親水性を有する熱可塑性ポリマーを添加することによって水吸収性樹脂を接着性にすることを特徴とする水吸収性樹脂粒子。場合により流れ調整剤も用いられる。別の態様においては、本発明は、所望の形状の繊維の端または不織布密度体を含む水吸収性繊維造物または物品において、本発明の水吸収性樹脂粒子を繊維の端または不織布密度体の繊維に結合させることを特徴とする水吸収性繊維造物または物品を含む。粒子は、カルボキシル部分を含有する水吸収性樹脂粒子と親水性のある熱可塑性樹脂とを、混合物がもはや自由に流動しなくなるまで混和し、さらに、場合により、水吸収性樹脂粒子と熱可塑性ポリマーとの混合物に流れ調整剤を添加して、混合物が自由に流動するまで混和することによって調製しなければならない。

ふるいの下に置かれるような Fritsch 「Analysette 3」 装置を設ける。5 ないし 10 グラムの試料を秤量する。試料を上部のふるいに載せて、ふるいの上に覆いを置く。ふるい集成体は Fritsch 装置に確實に固定する。

装置を 15 分間振盪する。試料のある上部ふるいをはかりにかけて、はかりを 0.0 にセットする。上部をふるいから試料を取り除いてふるいをはけで掃く。空のふるいをはかりにかける。食の重量がふるい上の試料の最終重量である。振盪による各試料の減量を計算する。結果を表 IV にまとめる。

表 IV			
実施例	初めの重量	最終重量	減量%
23 ^a	9.5	9.1	4
24	6.7	6.7	0

^a 本発明の試料ではない。

実施例 23 の減量は、水吸収性ポリマーおよびセルロース系繊維両者の減量を示し、吸収性繊維造物から除かれた物質の正確な組成を求めることは困難である。

補正書の翻訳文提出書
(特許法第 184 条の 8)

平成 4 年 11 月 19 日 提出

特許庁長官 麻 生 渡 殿

1. 特許出願の表示

PCT/G891/00780

2. 発明の名称

吸収性繊維造物用水吸収性樹脂粒子

3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国 ミシガン州 48640、ミドランド、
アボット・ロード、ダウ・センター 2030
名 称 ダウ・ケミカル・カンパニー

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号
新大手町ビル 208 区
電 話 (3270) 6641-6646
氏 名 (2770) 弁護士 湯 浅 恭 三

5. 補正書の提出日

平成 4 年 5 月 15 日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文 1 通



請求の範囲

1. カルボキシル含有水吸収性樹脂を含む水吸収性樹脂粒子において、該粒子はまた、その表面に親水性を有する熱可塑性ポリマーをも含むことを特徴とする水吸収性樹脂粒子。
2. その熱可塑性ポリマーは 35℃～170℃の軟化点を有する請求項 1 の水吸収性樹脂粒子。
3. さらに、流れ調整剤の存在を特徴とする請求項 1 または請求項 2 の水吸収性樹脂粒子。
4. カルボキシル含有水吸収性樹脂 100 重量部当たり、1 ないし 30 重量部の熱可塑性ポリマーおよび 1 ないし 15 重量部の流れ調整剤を含むことを特徴とする請求項 3 の水吸収性樹脂粒子。
5. 流れ調整剤が流動を促進させる不活性粉末である請求項 3 または請求項 4 の水吸収性樹脂粒子。
6. 流れ調整剤が、水性液体中に溶解可能または分散可能であり、かつ水性液体の粘度を高めるポリマーであることを特徴とする請求項 3 または請求項 4 の水吸収性樹脂粒子。
7. A) デンアン-アクリロニトリルグラフトコポリマーの加水分解物、デンアン-アクリル酸グラフトコポリマーの部分中和物、酢酸ビニルアクリル酸エステルコポリマーのけん化物、アクリロニトリルコポリマーの加水分解物、アクリロニトリルコポリマー加水分解物の無機物、アクリロアミドコポリマーの加水分解物、アクリロアミドコポリマー加水分解物の無機物、ポリアクリル酸の部分中和物、または部分中和ポリアクリル酸の無機物を含むカルボキシル含有水吸収性樹脂において、該水吸収性樹脂が、場合により水吸収性樹脂のカルボキシル部分と反応しうるポリヒドロキシ化合物によって表面被覆されるか、または場合によりその表面に HLB が 3 ないし 10 の非イオン界面活性剤を被覆させることができることを特徴とするカルボキシル含有水吸収性樹脂；
B) ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン-酢酸ビニルコポリマー、ポリエチレンオキシド、または一端が親水性炭化水素部分でキャップされたポリエチレンオキシドを含む熱可塑性ポリマー；および

平成 4年11月19日

特許庁長官 麻 生 廉 殿

1. 特許出願の表示

PCT/G891/00780

2. 発明の名称

吸収剤用多孔質水吸収性樹脂粒子

3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ミシガン州48640、ミドランド、
アボット・ロード、ダウ・センター 2030
名 称 -ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206区
電 話 (3270) 6641~6646
氏 名 (2770) 弁護士 藤 枝 義 三

5. 補正書の提出日

平成 4年 7月 3日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文

1通



請 求 の 範 囲

1. カルボキシル含有水吸収性樹脂を含む水吸収性樹脂粒子において、該粒子はまた、その表面上に接着性及び親水性を有する熱可塑性ポリマーをも含むことを特徴とする水吸収性樹脂粒子。
2. その熱可塑性ポリマーは35℃～170℃の軟化点を有する請求項1の水吸収性樹脂粒子。
3. さらに、流れ調整剤の存在を特徴とする請求項1または請求項2の水吸収性樹脂粒子。
4. カルボキシル含有水吸収性樹脂100重量部当たり、1ないし30重量部の熱可塑性ポリマーおよび1ないし15重量部の流れ調整剤を含むことを特徴とする請求項3の水吸収性樹脂粒子。

B) ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン-酢酸ビニルコポリマー、ポリエチレンオキシド、または一端が疎水性炭化水素部分でキャップされたポリエチレンオキシドを含む熱可塑性ポリマー；および

C) 多糖類、変性多糖類、またはそれらの混合物を含む流れ調整剤を含むことを特徴とする請求項3ないし請求項6のいずれか1つの項の水吸収性樹脂粒子。

8. (A) カルボキシル部分を含む水溶性樹脂の樹脂と接着性及び親水性を有する熱可塑性樹脂とを混合物がもはや自由に流動しなくなるまで接触させ；さらに

B) 場合により、水吸収性樹脂および熱可塑性ポリマーの混合物と流れ調整剤とを接触させて、混合物が自由に流動するまで湿和することを含むことを特徴とする請求項1ないし請求項7のいずれか1つの項の水吸収性樹脂粒子の調製方法。

9. 請求項1ないし請求項7のいずれか1つの項の水吸収性樹脂粒子を結合させた繊維の織または不織布密度体を含むことを特徴とする水吸収剤物品。

10. カルボキシル部分を含有する水吸収性樹脂粒子を含む水吸収性樹脂組成物において、該組成物が、また、水性流体中に溶解または分散し、該水性流体の粘度を高める親水性ポリマーをも含むことを特徴とする水吸収性樹脂組成物。

Person's full name (used to request report)	Registration date	Person's family identification	Registration date
CP-A- 0321755	28-06-89	DE-A- 3741157 MO-A- 8905326 EP-A- 0389547 JP-T- 3502194	15-06-89 18-06-89 02-10-80 04-04-81
DE-A- 2227780	22-11-73	None	
GB-A- 2007908	31-05-79	AT-B- 569643 AU-B- 526924 AU-A- 8078178 BE-A- 871100 CA-A- 3105433 DE-A- 2844956 EP-A- 08051784 FR-A- 8 2420471 JP-A- 54870694 LU-A- 803284 NL-A- 7810318 SE-A- 7810830 US-A- 4180363	25-01-83 10-02-83 24-04-80 17-04-79 29-07-81 19-04-79 02-05-79 18-05-79 06-08-79 15-08-79 20-04-79 19-04-79 29-02-80
GB-A- 1517298	12-07-78	None	

For more details about this system (see Official Journal of the European Communities, No. C10/82)

優先権主張 ②1991年1月31日②イギリス(GB)②9102143.6